

SINTESIS LEMPUNG MONTMORILLONIT TERPILAR Fe_2O_3 DAN KAJIAN SIFAT-SIFAT KIMIA FISIKNYA

Synthesis of Fe_2O_3 Pillared Montmorillonite Clay and Study of Its Physico-Chemical Properties

Widihati, I.A.G.¹, Karna Wijaya², M. Utoro Yahya².

Program Studi Ilmu Kimia

Program Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada

ABSTRACT

It has been studied in this work the change of physical and chemical properties of Fe_2O_3 -pillared clay. The pillared clay has been synthesized by intercalating polyoxycation of the iron into the interlayer of the montmorillonite clay. The intercalated compound then was calcinated at various temperature. They were 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, and 300°C to obtain Fe_2O_3 -pillared clay. The observed properties were *basal spacing* d_{001} , specific surface area, pore-size distribution, total pore volume, adsorption isotherm and surface acidity. The basal spacing d_{001} was determined by X-ray diffraction method, specific surface area, average pore radius, total pore volume and adsorption isotherm were analyzed by Gas Sorption Method Analysis, and surface acidity measured by gravimetric and FTIR Spectroscopic methods.

The result of characterization showed that the basal spacing d_{001} increament of Na-montmorillonite, Fe-PILC₁₀₀, Fe-PILC₁₅₀, Fe-PILC₂₀₀, Fe-PILC₂₅₀, and Fe-PILC₃₀₀ were 6.05Å, 7.99Å, 22.97 Å, 6.51Å, and 10.18Å, respectively. The specific surface area of Na-montmorillonite, Fe-PILC₁₀₀, Fe-PILC₁₅₀, Fe-PILC₂₀₀, Fe-PILC₂₅₀, and Fe-PILC₃₀₀ were 90.0587 m²/g, 155.0751m²/g, 164.0924m²/g, 170.5416m²/g, 161.1349m²/g and 144.3453m²/g, respectively. The pore-size distribution is bimodal. The total pore volume of Na-mont and Fe-PILC were 0.06092 cc/g and 0.12626 cc/g to 0.15450 cc/g. The N₂ adsorption isotherm on Fe_2O_3 (Fe-PILC) are of type IV in the BDDT classification indicating that these pillared clay have both micropore and mesopore. The surface acidity of Na-

¹ Fakultas MIPA Universitas Udayana, Denpasar

² Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

montmorillonite and Fe_2O_3 pillared clay were 0.5096 mmol/g and 2.8498 mmol/g to 7.0515 mmol/g, respectively. Determination of Fe content showed that the average content of Fe_2O_3 -Pillared Clay was 23,46 % w/w.

Keyword : *montmorillonite clay, calcinated, Fe_2O_3 -Pillared Clay*

PENGANTAR

Berdasarkan kandungan mineralnya, tanah lempung dibedakan menjadi montmorillonit (smektit), kaolinit, haloisit, klorit dan ilit (Van Olphen, 1977). Di antara mineral-mineral tersebut montmorillonit merupakan kelompok mineral lempung yang unik karena memiliki kemampuan mengembang (*swelling*), memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan (*exchangeable cations*), dan dapat diinterkalasi (Pinnavaia, 1983). Dengan memanfaatkan sifat yang unik tersebut, montmorillonit dapat dimodifikasi sehingga memiliki sifat-sifat kimia fisik yang lebih baik dari sebelumnya. Sifat-sifat kimia fisik tersebut meliputi luas permukaan spesifik, porositas, *basal spacing* d_{001} , keasaman permukaan dan stabilitas termal yang merupakan syarat mutlak sebagai bahan katalis, pengemban katalis, adsorben dan sebagai alternatif penyediaan bahan berpori dengan luas permukaan yang relatif tinggi (Leonard, 1995).

Pilarisasi merupakan salah satu cara untuk meningkatkan sifat kimia fisik dari lempung montmorillonit yang dilakukan dengan cara menginterkalasikan agen pemilar yang berupa kation logam polinuklir atau kation polihidroksi ke dalam antar lapis silikat lempung. Kation-kation tersebut akan menggantikan kation-kation Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , dan lain-lain yang ada di permukaan antarlapis silikat lempung. Selanjutnya kalsinasi akan menyebabkan kation-kation penukar terdekomposisi menjadi oksida logam, H_2O dan proton. Oksida logam berfungsi sebagai pilar yang menyangga dan memisahkan lapisan silikat montmorillonit, sedangkan proton menjaga keseimbangan muatan asal dari substitusi Al^{3+} dan Mg^{2+} pada lembaran oktahedral (Tennakoon dkk., 1986). Pilar-pilar oksida logam yang terbentuk akan mengikat antarlapis silikat lempung sehingga strukturnya menjadi lebih kuat dan stabilitas termalnya relatif lebih tinggi dari lempung yang tidak terpillar. Perlakuan lempung montmorillonit dengan asam-asam mineral dapat

Pada penelitian ini dilakukan pemilaran ke dalam antar lapis silikat lempung montmorillonit dengan besi (III) oksida (Fe_2O_3) yang selanjutnya ditentukan sifat-sifat kimia fisiknya seperti *basal spacing* d_{001} , luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, volume total pori, isotherm adsorpsi dan keasaman permukaan serta kandungan besinya.

CARA PENELITIAN

Alat dan bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat peralatan gelas, peralatan untuk preparasi sampel seperti penggerus porselin, lumpang, ayakan, 100 dan 250 *mesh*, oven, desikator, pengaduk magnet, pemanas, termometer, kertas saring Whatman 42, pH meter, pengering dan timbangan analitik. Peralatan instrumen meliputi : XRD-6000 Shimadzu X-ray difraktometer, spektrometer infra merah Shimadzu model FTIR 8220 PC, *gas sorption analyzer* NOVA 1000 dan spektrometer Gamma jenis 92 X Spektrum Master.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

Lempung Bentonit diperoleh dari PT Tunas Inti Makmur Semarang ukuran lolos ayakan 200 *mesh*, bahan-bahan kimia dengan kualitas *p.a.* buatan E. Merck, antara lain NaCl ($M = 58,44 \text{ g/mol}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 58,44 \text{ g/mol}$), AgNO_3 , Amoniak, NaOH ($M = 40,00 \text{ g/mol}$), air bebas ion (*deionized water*), aquades.

Penyiapan sampel

Lempung bentonit dengan komposisi SiO_2 61,02%; Al_2O_3 15,21%; Fe_2O_3 4,89%; TiO_2 0,62 %; CaO 22,08%; MgO 1,94%; K_2O 0,46%; Na_2O 3,45% LOI (*lost on ignition*) 10,31% diayak menggunakan ayakan ukuran 250 *mesh*. Kemudian dicuci beberap kali dengan aquades selanjutnya disaring dengan penyaring vakum dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120°C. Lempung bentonit kering digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 100 *mesh*.

Preparasi lempung Na-montmorillonit

Seratus gram lempung bentonit dari penyiapan di atas didispersikan ke dalam 1,5 liter larutan NaCl 1 M, diaduk dengan pengaduk magnet selama satu minggu dan setiap dua hari larutan diganti dengan yang baru. Pada setiap penggantian larutan dilakukan pengadukan selama 24 jam dengan pemanasan 70-80 °C selama 6 jam kemudian disaring dan dilakukan pencucian sampai terbebas dari ion klorida

(menunjukkan uji negatif terhadap AgNO_3). Selanjutnya bahan disaring dengan penyaring vakum dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120°C. Setelah kering digerus dan diayak dengan menggunakan ayakan 100 *mesh*.

Hasil penjenruhan lempung bentonit dalam larutan NaCl 1 M didispersikan lagi ke dalam larutan NaCl jenuh 6 M sambil diaduk selama 24 jam kemudian disaring dengan penyaring vakum dan dicuci dengan air bebas ion sampai menunjukkan uji negatif terhadap AgNO_3 selanjutnya dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120°C. Setelah kering digerus sampai halus dan diayak dengan menggunakan ayakan ukuran 100 *mesh*. Hasil penjenruhan lempung bentonit dengan NaCl diberi nama Na-montmorillonit (Na-mont).

Preparasi Larutan Pemilar (Rightor dan Tzou,1991; Baksh dkk.,1992)

Natrium hidroksida (NaOH) ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan 0,2 M Besi(III)klorida yang diaduk dengan cepat. Penambahan basa dihentikan jika pH larutan sudah menunjukkan 2-2,5. Setelah homogen pengadukan dihentikan dan larutan dibiarkan (*diaging*) selama 24 jam.

Interkalasi dan Pilarisasi (Rightor dan Tzou,1991; Baksh dkk.,1992)

Dibuat suspensi lempung Na-Montmorillonit dengan mendispersikan 10 gram lempung Na-Mont ke dalam 500 ml air bebas ion dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Kemudian ke dalam suspensi tersebut dituangkan secara perlahan dan sedikit demi sedikit larutan kompleks besi sampai perbandingannya 40 milimol Fe/gram lempung, sambil diaduk dengan kuat dengan menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam. Hasil interkalasi dipisahkan dengan menggunakan sentrifugasi kemudian dicuci dengan air bebas ion dan disaring dengan penyaring vakum. Pencucian dilakukan berulang kali sampai lempung terbebas dari ion

klorida. Pencucian dihentikan jika filtrat diuji dengan larutan AgNO_3 tidak membentuk endapan putih dari AgCl . Lempung montmorillonit yang telah terinterkalasi kompleks besi dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 90-100°C. Setelah kering digerus sampai halus kemudian diayak dengan menggunakan ayakan 100 *mesh*. Selanjutnya dipanaskan atau dikalsinasi pada temperatur yang bervariasi yaitu 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, dan 300°C selama 5 jam.

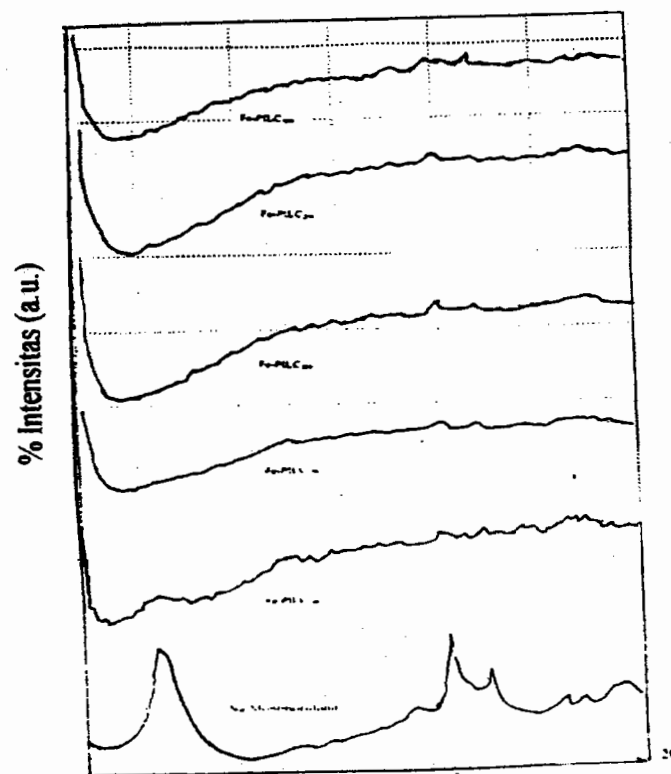
Lempung terpillar yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan XRD (untuk mengetahui perubahan *basal spacing* d_{001}), *Gas Sorption Analyzer* (untuk menentukan luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori dan isotherm adsorpsi), metode gravimetri (untuk mengetahui keasaman secara kuantitatif) dan spektrofotometer IR (untuk mengetahui keberadaan situs asam) serta analisis pengaktifan neutron untuk mengetahui kandungan Fe pada lempung terpillar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi *basal spacing* d_{001} dengan XRD

Karakterisasi produk interkalasi kation kompleks besi ke dalam antar lapis silikat lempung Na-montmorillonit dengan metode difraksi sinar X ditampilkan oleh gambar 1. Dari difraktogram tersebut ternyata tidak tampak adanya puncak di daerah 2θ yang lebih kecil dari $2\theta = 5,97$ (Na-mont). Hal ini mungkin disebabkan oleh beberapa faktor yaitu :

1. Peningkatan jarak antar lapis (*basal spacing*) d_{001} setelah pemiliran sangat tinggi atau pergeseran puncak terjadi pada sudut 2θ yang sangat kecil sehingga tidak terdeteksi.
2. Terjadi delaminasi struktur lapisan silikat karena interkalasi kation kompleks besi, di mana delaminasi merupakan sifat yang unik dari struktur berlapis dan menyebabkan terbentuknya struktur rumah kartu.
3. Jika dihubungkan dengan luas permukaan yang dihasilkan setelah pemiliran, ternyata produk interkalasi yang terbentuk didominasi oleh struktur rumah kartu (*house of card*). Keadaan ini didukung oleh penelitian yang dilakukan oleh Barraul (1988) dan Chen dkk. (1992) yang menyatakan bahwa karakterisasi oleh luas permukaan yang tinggi namun tidak adanya garis difraksi sinar X pada bidang 001 disebabkan karena terbentuknya struktur rumah kartu (*house of card*)



Gambar 1. Difraktogram Lempung terpelar Fe_2O_3

Jika ditinjau dari *peak list*-nya terjadi peningkatan *basal spacing* tetapi intensitasnya relatif rendah.

Tabel 1. Perubahan *basal spacing* karena pilarisasi dan kenaikan temperatur kalsinasi

No	Sampel	2θ	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(d-0,96)\text{\AA}$
1.	Na-mont	5,9733	14,7841	4,9841
2.	Fe-PILC ₁₀₀	5,6400	15,6570	6,0570
3.	Fe-PILC ₁₅₀	5,0200	17,5893	7,9893
4.	Fe-PILC ₂₀₀	2,7100	32,5749	22,9749
5.	Fe-PILC ₂₅₀	5,4800	16,1137	6,5137
6.	Fe-PILC ₃₀₀	4,4633	19,7818	10,1818

Menurut Long dan Yang (1999) proses pertukaran ion antara kation-kation permukaan lapisan silikat lempung seperti Na^+ , H^+ , K^+ , Mg^{2+} oleh oligomer $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ setelah mengalami proses kalsinasi akan mengikuti persamaan reaksi berikut.



Fe_2O_3 dapat bertindak sebagai pilar atau tiang yang memisahkan lapisan silikat, namun keberadaan Fe^{3+} akan menyebabkan substitusi lapisan tetrahedral maupun oktahedral sehingga dapat menyebabkan perubahan struktur dari yang diharapkan.

Luas permukaan spesifik, porositas, dan isoterm adsorpsi

Hasil analisis luas permukaan spesifik, jejari pori, volume pori dengan menggunakan *gas sorption analyzer* ditampilkan pada tabel 2.

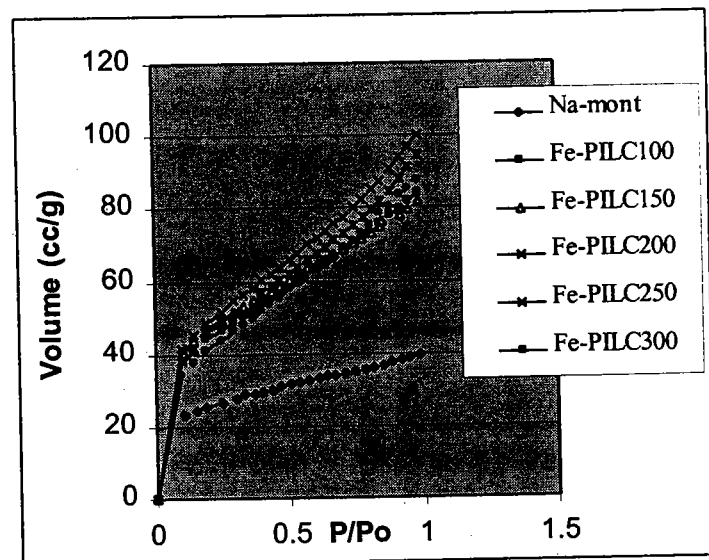
Tabel 2. Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dan porositas dari lempung Na-montmorillonit dan montmorillonit terpelar Fe_2O_3

No	sampel	luas permukaan spesifik (m^2/g)	volume total pori (cm^3/g)
1.	Na-mont	90,0587	0,06092
2.	Fe-PILC ₁₀₀	155,0751	0,13013
3.	Fe-PILC ₁₅₀	164,0924	0,12626
4.	Fe-PILC ₂₀₀	170,5416	0,15450
5.	Fe-PILC ₂₅₀	161,1349	0,14618
6.	Fe-PILC ₃₀₀	144,3453	0,14618

Jika dilihat dari tabel 4.3. dapat dikemukakan bahwa secara umum lempung terpelar Fe_2O_3 memiliki luas permukaan spesifik yang lebih tinggi dari lempung Na-montmorillonit. Adanya peningkatan luas permukaan spesifik ini disebabkan karena adanya peningkatan jarak antar lapis silikat karena telah terjadi pilarisasi dan karena terbentuknya struktur rumah kartu. Pemiliran akan menyebabkan timbulnya pori baru dengan ukuran mikropori sedangkan struktur rumah kartu menyebabkan adanya pori dengan ukuran mesopori sehingga memberikan kontribusi terhadap peningkatan luas permukaan spesifik. Dengan kenaikan temperatur kalsinasi dari 100°C hingga 200°C terjadi peningkatan luas permukaan spesifik. Hal ini mungkin disebabkan karena telah terbentuknya tambahan mikropori dan mesopori baru yang menyebabkan kenaikan luas permukaan spesifik. Tetapi kenaikan temperatur dari 200°C hingga 300°C

menyebabkan penurunan kembali luas permukaan spesifik walaupun masih lebih tinggi dari Na-montmorillonit. Hal ini mungkin disebabkan karena telah terjadi perubahan struktur pada beberapa lapisan silikat lempung terpillar.

Perubahan porositas akibat pilarisasi Fe_2O_3 ke dalam antar lapis silikat lempung ditunjukkan dari data volume pori total (tabel 2). Isoterm adsorpsi N_2 dari lempung montmorillonit terpillar mengikuti isoterm adsorpsi BDDT (Brunauer, Deming, Deming dan Teller) tipe IV yang menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi pada adsorben yang memiliki jejari pori 15-1000 Å. Dengan bentuk isoterm seperti ini dapat dipastikan bahwa pada lempung terpillar Fe_2O_3 terdapat distribusi ukuran pori *bimodal* yaitu struktur pori yang terdiri dari dua jenis ukuran mikropori dan mesopori. Jika dibandingkan dengan Na-montmorillonit lempung terpillar Fe_2O_3 mempunyai kemampuan adsorpsi relatif lebih tinggi. Hal ini disebabkan karena jumlah pori yang relatif lebih banyak pada lempung terpillar tersebut. Kenaikan temperatur kalsinasi hingga 300°C tidak menyebabkan perubahan tipe isoterm adsorpsi.



Gambar 2. Isoterm adsorpsi dari lempung Na-montmorillonit dan Na-montmorillonit terpillar Fe_2O_3

Keasaman Permukaan

Tabel 3. Hasil pengukuran keasaman permukaan padatan secara gravimetri dari Na-montmorillonit dan montmorillonit terpillar Fe_2O_3

No	sampel	berat sampel (g)	berat amoniak (g)	keasaman (mmol/g)
1	Na-mont	0,5070	0,0044	0,5096
2	Fe-PILC ₁₀₀	0,5110	0,0248	2,2498
3	Fe-PILC ₁₅₀	0,5028	0,0605	7,0515
4	Fe-PILC ₂₀₀	0,5403	0,0338	3,6734
5	Fe-PILC ₂₅₀	0,5340	0,0563	6,1909
6	Fe-PILC ₃₀₀	0,5044	0,0454	5,2853

Secara umum pemiliran montmorillonit oleh Fe_2O_3 menyebabkan peningkatan keasaman permukaan yang relatif tinggi karena telah terbentuknya situs asam Lewis sehingga dengan adanya molekul amoniak akan terjadi asosiasi dengan situs asam Lewis tersebut. Terbentuknya situs asam Lewis berfungsi sebagai akseptor elektron bebas terhadap donor elektron yang disumbangkan oleh atom N dari molekul amoniak yang selanjutnya bergabung dengan situs asam Lewis. Penggabungan atau pengikatan molekul amoniak oleh situs asam Lewis terjadi karena pemakaian bersama pasangan elektron, di mana elektron yang dipakai bersama berasal dari atom N yang terikat secara koordinasi. Ikatan tersebut secara berlanjut tergantung dari jumlah situs asam Lewis yang ada. Semakin tinggi jumlah situs asam Lewis, semakin banyak molekul amoniak yang terikat atau dengan kata lain keasaman semakin bertambah.

Peningkatan temperatur kalsinasi hingga 300°C tidak berpengaruh terhadap kandungan besi pada lempung terpillar.

KESIMPULAN

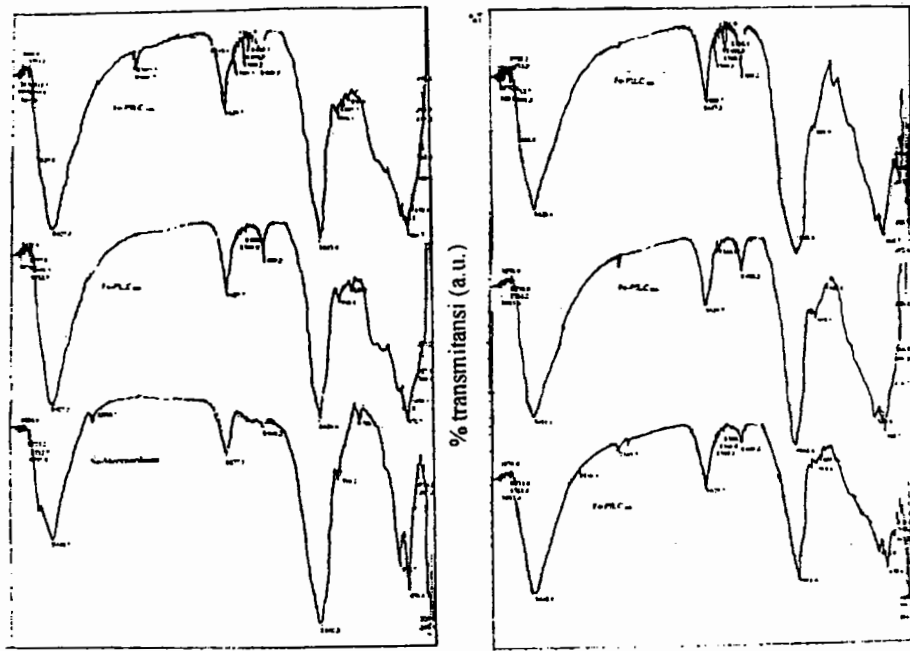
Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat dikemukakan beberapa kesimpulan sebagai berikut.

1. Pemiliran Fe_2O_3 kedalam antarlapis lempung montmorillonit meningkatkan *basal spacing* atau jarak antar lapis berturut turut 6,05 Å; 7,99 Å; 22,97 Å; 6,51 Å dan 10,18 Å untuk Fe-PILC₁₀₀, Fe-PILC₁₅₀, Fe-PILC₂₀₀, Fe-PILC₂₅₀, dan Fe-PILC₃₀₀.
2. Luas permukaan spesifik dan volume total pori dari lempung terpillar Fe_2O_3 lebih besar dari lempung Na-montmorillonit, dengan hasil tertinggi didapatkan pada sampel Fe-PILC₂₀₀ yaitu sebesar 170,51 m²/g.
3. Distribusi ukuran pori dan isoterm adsorpsi dari lempung terpillar Fe_2O_3 mengikuti isoterm adsorpsi BDDT tipe IV yang mengindikasikan bahwa pada lempung tersebut terdapat baik mikropori maupun mesopori.
4. Keasaman permukaan dari lempung terpillar Fe_2O_3 relatif lebih tinggi dari Na-montmorillonit, dengan keasaman permukaan tertinggi ditunjukkan oleh Fe-PILC₁₅₀. Penentuan keasaman dengan spektroskopi FTIR menunjukkan bahwa pada Na-montmorillonit hanya terdapat situs asam Brønsted (ditunjukkan oleh bilangan gelombang 1400,2 cm⁻¹) sedangkan pada lempung terpillar Fe_2O_3 (Fe-PILC) terdapat situs asam Brønsted dan situs asam Lewis (ditunjukkan oleh bilangan gelombang 1541,0 cm⁻¹).
5. Jumlah Fe yang terikat pada lempung terpillar Fe_2O_3 rata-rata 23,46 % dan tidak berubah karena kenaikan temperatur kalsinasi hingga 300°C.

Saran

Berdasarkan hasil penelitian dan kesimpulan yang didapatkan maka diajukan saran :

1. perlu dilakukan optimasi kondisi lebih lanjut untuk memperoleh lempung terpillar Fe_2O_3 dengan kristalinitas yang lebih baik,



Gambar 3. Spektra FTIR dari lempung terpillar Fe_2O_3 setelah mengadsorpsi amoniak

Kandungan Fe pada lempung montmorillonit terpillar Fe_2O_3

Jumlah Fe yang terdapat dalam lempung montmorillonit terpillar Fe_2O_3 yang dimaksud adalah jumlah Fe yang terdapat setelah pemiliran dikurangi dengan jumlah Fe yang ada sebelum pemiliran. Keberadaan Fe pada kedua jenis lempung tersebut biasanya berupa oksida Fe_2O_3 .

Hasil analisis APN (pada lampiran) menunjukkan bahwa terjadi peningkatan jumlah Fe yang relatif tinggi pada lempung terpillar ini. Kenaikan kandungan besi akibat pemiliran rata-rata 6,16 % b/b (23,46-17,3 % b/b). Hal ini mengindikasikan bahwa kation-kation Fe dan kompleksnya dapat menggantikan kation-kation antar lapis silikat lempung dengan relatif mudah. Mudahnya interkalasi kation kompleks besi ke dalam ruang antar lapis silikat lempung montmorillonit merupakan salah satu penyebab terbentuknya lempung terpillar yang terdelaminasi.

2. perlu dilakukan uji aktivitas katalitik untuk lempung hasil pilarisasi serta uji kapasitasnya sebagai adsorben dan sebagai pendukung material fotofungsi.

Daftar Pustaka

- Baksh, M.S., Kikkides, E.S., Yang, R.T., 1992, "Characterization by Physisorption of A New Class of Microporous Adsorbent : Pillared Clay", *Ind. Eng. Res.*, 31, 2181-2189.
- Barraul, J., 1988, "Pillared Clay as Catalysts", *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 30, 457-499.
- Chen, J.P., Hausladen, M.C., Yang, R.T., 1995, "Delaminated Fe_2O_3 -Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 ", *Journal of Catalysis*, 151, 135-146.
- Kumar, P., Jasra, R.V., 1995, "Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1440-1448.
- Leonard, V.I., 1995, "Material Chemistry : An Emerging Discipline", ACS, Washington.
- Long, R.Q., Yang, R.T., 1999, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia over Fe^{3+} -Exchanged TiO_2 Pillared Clay Catalyst", *J. of Catal.* 186, 254-268.
- Pinnavaia, Thomas, J., 1983, "Intercalated Clay Catalysts", *Science*, 220 : 4595.
- Rightor, E.G., Tzou, M.S., 1991, "Iron Oxide Pillared Clay, With Large Gallery Height: Synthesis and Properties as A Fischer-Trosch Catalyst", *J. Catal.*, 130, 29.
- Tennakoon, D.T., Jones, W., Thomas, J.M., 1986, "Structural Aspect of metal oxide- Pillared Sheet Silicates", *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82, 3081.
- Van Olphen, H., 1977, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry, for Clay Technologist, Geologist and Soil Scientists", 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., Canada.